

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07007244 A**

(43) Date of publication of application: **10.01.95**

(51) Int. Cl

H05K 3/24

(21) Application number: **05019366**

(22) Date of filing: **11.01.93**

(30) Priority: **30.10.92 JP 04315738**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK YAMAMOTO
SEISAKUSHO:KK**

(72) Inventor: **KURAMOTO TAKEO**

**(54) SOLDER CIRCUIT BOARD AND FORMING
METHOD THEREFOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To accurately form a fine pattern without bridge by a simple operation and high productivity without necessity of a complicated operation such as aligning, etc.

CONSTITUTION: Only an exposed part of a metal circuit

of a printed wiring board is dipped in or coated with circuit forming liquid containing derivative such as naphthorazole, benzotriazole, imidazole, benzoimidazole, etc., for selectively imparting adhesive properties, developed with adhesive properties, then solder powder are made to adhere and then the powder is melted.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-7244

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 5 K 3/24

識別記号

B 7511-4E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-19366

(22) 出願日 平成5年(1993)1月11日

(31) 優先権主張番号 特願平4-315738

(32) 優先日 平4(1992)10月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(71) 出願人 000144887

株式会社山本製作所

東京都板橋区清水町4番4号

(72) 発明者 倉本 武夫

東京都港区芝大門一丁目13番9号昭和電工

株式会社本社内

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 はんだ回路基板及びその形成方法

(57) 【要約】

【構成】 プリント配線板の金属回路露出部にのみ選択的に粘着性を付与するナフトトリアゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール等の誘導体を含むはんだ回路形成用液に浸漬またはそれを塗布し、該露出部に粘着性を発現させた後、はんだ粉末を付着させ、次いで該粉末を加熱熔融して得たはんだ回路基板及びその製造法。

【効果】 位置合わせなどの面倒な操作を必要とせず、簡単な操作、かつ高生産性で精密で、微細なパターンをブリッジがなく精確に形成できた。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プリント配線板の金属回路露出部のみ選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱溶融して回路を形成したはんだ回路基板。

【請求項 2】 プリント配線板の金属回路露出部のみ選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱溶融してはんだ回路を形成することを特徴とするはんだ回路形成方法。

【請求項 3】 プリント配線板の金属回路露出部を、ナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体の少なくとも一種を含む溶液に浸漬処理または塗布、処理することにより粘着性を付与する請求項 2 記載のはんだ回路形成法。

【請求項 4】 処理温度 30～60℃、処理時間 5sec～5min で処理する請求項 3 記載のはんだ回路形成法。

【請求項 5】 ナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体の少なくとも一種を 0.05～20 重量%を含むことを特徴とするはんだ回路形成用液。

【請求項 6】 銅イオン 100～1000ppm を含有し、微酸性の液体である請求項 5 記載のはんだ回路形成用液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプリント回路板にはんだ回路（プリント回路板に電子部品を取りつけるため、金属回路のパッド面にあらかじめはんだ薄層を形成したもの）を形成する方法及びこのはんだ回路形成に使用する処理液に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年プラスチック基板（フィルムもある）、セラミック基板、あるいはプラスチック等をコートした金属基板等の絶縁基板上に、適当な方法により電子回路を形成したプリント配線板（プリント基板あるいは印刷配線板とも言う。）が開発され、その配線面上に IC 素子、半導体チップ、抵抗、コンデンサ等の電子部品をはんだ付けして電子機器を構成させる手段が広く採用されている。

【0003】 ところで上記実装回路装置の製造においては、電子部品のリード端子を所定のパッドにはんだ付けするためには、前記パッド面にあらかじめはんだ薄層を形成しておき、所要の電子部品を位置決め配置した後、はんだ薄層をリフローさせてはんだ付けを行うが普通である。

【0004】 このはんだ回路（はんだ薄層）を形成するためには、メッキ法、はんだ浴ディップ法（浸漬法）あるいははんだ粉末のペーストを印刷する方法などが行われてきたが、実装密度の向上に伴い、要求されるはんだ回路のパターンはますます微細となり、作業効率、オンスペック率の向上と共に回路パターンの縮小の要求のためこれらの方法では対応が困難になりつつある。

【0005】 これら従来のはんだ回路形成法の中で高精度パターンなはんだ回路に適用可能な方法としてはメッキ法がある。

【0006】 メッキ法には電解メッキ、無電解メッキがあるが、実際のプリント回路板のはんだ回路部となる対象部分が独立したパターンとして存在する場合が多く、電解メッキの適用は電気導通の点で困難を伴う。一方、無電解メッキは上記電解メッキにおける電気導通の問題点は解決されるが、はんだ薄層の厚さが必要な厚さを得ることが困難であるという技術上の問題がある。

【0007】 また表面をフラックスでコーティングしたはんだ粉末を静電塗装法により回路部分に塗布する方法（特開平 3-50853 号）の提案があるが、この方法ではまだ高精度の微細パターンを得ることは容易でない。

【0008】 また回路部分にフラックスを印刷、塗布し、その上にはんだ粉末を付着させた後、はんだの融点以上に加熱して溶融させ、このはんだ溶融面上に気体を吹きつけてレベリングを行い、はんだ回路を形成する方法（特開平 4-10694 号）の提案がある。この方法においては高精度でもってパッド面にフラックスを印刷することが困難だけでなく、はんだ融液のレベリングの際に微小間隔のパターンのブリッジの危険もあり、高度の熟練した作業が要求される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 はんだパターンの微細化に伴って、その精度を向上させるため種々検討した結果、最も精度の高いメッキ法においてもいくつかの問題があり、作業効率などの点において改良することが要求されていることが明らかとなった。

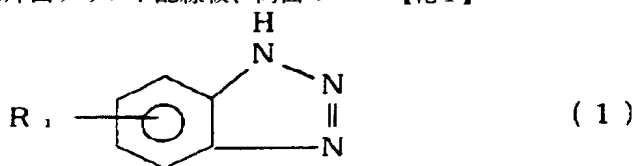
【0010】 本発明はこれらの問題を金属露出部を粘着性とすることによりはんだ粉末を正確にその部分にのみ付着させることに成功したことを基礎とするものであり、これに基づいて精度の高いはんだ回路基板及びその形成方法の開発、更に金属露出部に作用して粘着性を発現する化合物を見いだすと共に、金属露出部に適当な粘着性を付与するはんだ回路形成用液の開発を目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、プリント配線板の金属回路露出部のみ選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱溶融して回路を形成したはんだ回路基板およびプリント配線板の

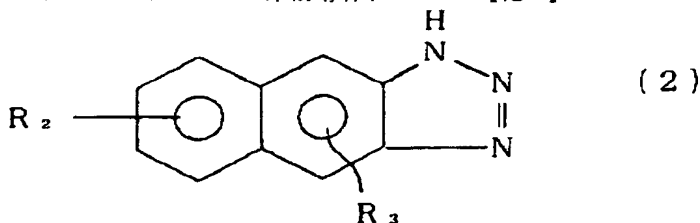
金属回路露出部のみ選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱熔融してはんだ回路を形成することを特徴とするはんだ回路形成方法並びに、ナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体の少なくとも一種を 0.05～20 重量% を含むことを特徴とするはんだ回路形成用液を開発することにより上記の目的を達成した。

【0012】本発明の対象とするプリント配線板は、プラスチック基板、プラスチックフィルム基板、ガラス布基板、紙基材エポキシ樹脂基板、セラミックス基板等に金属板を積層した基板、あるいは金属基材にプラスチックあるいはセラミックス等を被覆した絶縁基板上に適当な方法により回路を形成した片面プリント配線板、両面*



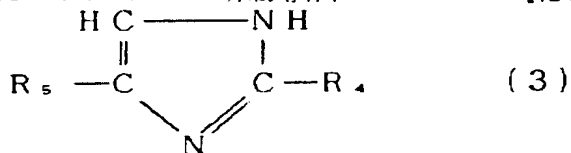
(式中、R₁ は水素原子またはアルキル基を示す。)

一般式 (2) で表されるナフトトリアゾール系誘導体、【化2】



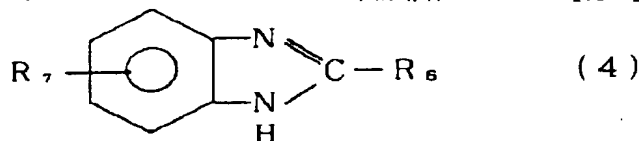
(式中、R₂、R₃ は共に水素原子またはアルキル基を示す。)

一般式 (3) で表されるイミダゾール系誘導体、【化3】



(式中、R₄ はアルキル基、R₅ は水素原子またはアルキル基)

一般式 (4) で表されるベンゾイミダゾール系誘導体 【化4】



(式中、R₆ はアルキル基またはアルキルチオ基、R₇ は水素原子または 4 位もしくは 5 位がアルキル基置換体。)

*プリント配線板、多層プリント配線板あるいはフレキシブルプリント配線板に適用できる。

【0013】回路を形成する金属としてはほとんどの場合銅が主として用いられており、本発明の粘着性付与化合物 (ナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸等) に対して最も好ましい金属材料であるが、これに限らず他の金属であってもよい。他の金属にあつては該粘着性付与化合物との結合が銅に比して弱い傾向がある。

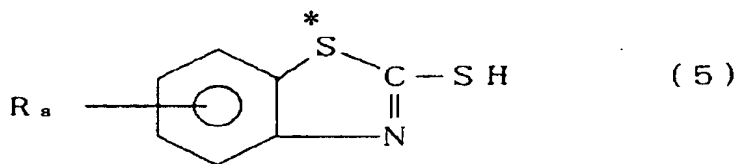
【0014】本発明で使用する粘着性付与化合物としては金属と作用して粘着性を発現する化合物であれば限定はないが、例えば一般式 (1) で表されるベンゾトリアゾール系誘導体、

【化1】

5

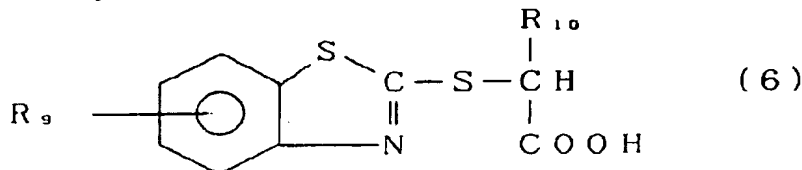
6

一般式 (5) で表されるメルカプトベンゾチアゾール系 誘導体 * 【化5】



(式中、 R_8 は水素原子またはアルキル基)

一般式 (6) で表されるベンゾチアゾールチオ脂肪酸系 誘導体などを挙げることができる。 ※ 【化6】



(式中、 R_9 および R_{10} は水素原子またはアルキル基)

【0015】これらの化合物として、一般式 (1) で示されるベンゾチアゾール系誘導体としては R_1 は水素原子でもよいが、一般には炭素数の多いアルキル基のほうが粘着性が強いようである。

【0016】一般式 (3) 及び一般式 (4) で示されるイミダゾール系誘導体及びベンゾイミダゾール系誘導体の R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 のアルキル基またはアルキルチオ基においては一般には炭素数の多いほうが粘着性が強いので好ましい。

【0017】一般式 (6) で示されるベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体においては、 R_{10} は炭素数 1 または 2 が好ましい。

【0018】該粘着性付与化合物の少なくとも一つを水に溶解し、酸性、好ましくは pH 3~4 程度の微酸性に調整して用いる。処理に際して回路の金属が銅であるときは塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸をあげることができる。また有機酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、リンゴ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸等が使用できる。該粘着性付与化合物の濃度は厳しく限定はされないが溶解性、使用状況に応じて適宜調整して用いるが、好ましくは全体として 0.05 重量%乃至 20 重量%くらいのものが使用しやすい。

【0019】これより低濃度にするると粘着性薄膜の生成が不十分となり、性能上好ましくない。

【0020】処理温度は室温よりは若干加温したほうが粘着性膜の生成速度、生成量もよく、粘着性付与化合物濃度、金属の種類などにより変わり限定的でないが、一般的には 30℃乃至 60℃位の範囲が好適である。浸漬時間は限定的でないが、作業効率から 5 秒乃至 5 分間位の範囲になるように他の条件を調整することが好ましい。

【0021】なおこの場合、はんだ回路形成用液中に銅イオンとして 100~1000 ppm を共存させるとき

は粘着性膜の生成速度、生成量などの生成効率が高まるので好ましい。

【0022】処理すべきプリント回路板は他の金属回路部分はレジスト等で覆われはんだ回路の部分の金属回路のみが露出した状態にしておき、はんだ回路形成用液で処理する。

【0023】ここで使用する前述の粘着性付与化合物を含む溶液中に浸漬または塗布すると、金属露出表面に粘着性付与化合物が付着して粘着性を示す。

【0024】これを水洗、乾燥して金属露出面が粘着性のある表面となったプリント回路板が得られる。このプリント回路板にはんだ粉末をふりかけ、粘着面に付着させ、余分のはんだ粉末を除いた後加熱し、該はんだ粉末を溶融しレベリングしてはんだ回路を形成させる。この際に使用するはんだの材質としては共晶、銀入り、ビスマス入り等用途により任意に選択できる。

【0025】このはんだ回路形成用液は銅における場合より弱い、はんだ面に対しても粘着面を形成するので、はんだ層が要求の厚さに達しないとき (特に銅以外の金属面において) は、二回以上の複数回処理をすることにより目的とする厚さのはんだ回路とすることができる。上記から分かるようにはんだプリコートのみならず、バンプ用としても有効に使用できるものであり、本発明のはんだ回路に当然含まれるものである。

【0026】

【作用】本発明はプリント回路板のはんだ回路を形成するのに、回路を形成する金属露出部に粘着性を付与し、そこにはんだ粉末を付着させることにより精確微細なはんだ回路を形成させるという全く新規な手段を開発したものである。

【0027】また本発明は露出した金属回路を有するプリント回路板を、粘着性付与化合物を含有するはんだ回路形成用液を用い、浸漬または塗布処理することによ

り、化学的手段でその表面のみに粘着性物質を生成させ、これにはんだ粉末を付着させてはんだ回路を形成することに成功したものである。

【0028】この反応機構は完全に解明してはいないが、金属と本発明の粘着性付与化合物がキレート化合物を作り、これが粘着性を示す物質であろうと考えている。

【0029】このため粘着性物質は、露出した金属回路部分（はんだ回路のパッド部分）のみにしか生成しないため、プリント回路板上の粘着性物質析出の位置合わせなどは不要であり、回路のピッチが微細になってもこれに充分追従可能となった。

【0030】またはんだはこの粘着性物質に付着させる形式をとるため、はんだ粉末をペーストとしたインキを使用した印刷法と異なり、はんだ粉末の粒度を越えたブリッジの生成はなく、微細なはんだ回路パターンを簡単に形成することができる。

【0031】

【実施例】（実施例1）一般式（3）のR₄のアルキル基がC₁₁H₂₃、R₅が水素原子であるイミダゾール系化合物の2重量パーセント水溶液を、酢酸によりpHを約4に調整し、はんだ回路形成用液とした。該水溶液を40℃に加温し、これに塩酸水溶液により前処理したピッチ0.3mmの銅箔張片面フレキシブルプリント配線板を3分間浸漬し、粘着性物質を生成させた。

【0032】次いで該プリント配線板を水洗し、乾燥したところ、粘着性物質は精確にパッド部分のみに析出していることが確かめられた。この乾燥プリント配線板に平均粒径約40ミクロンの共晶はんだ粉末をふりかけ、軽くブラッシングして粘着性物質部分に選択的に付着させた後、240℃のオープン中で該はんだ粉末を溶解し、銅回路露出部に厚さ約20ミクロンの共晶はんだ薄層を高精度に形成することができた。

【0033】（実施例2）銅イオンを濃度200ppmとするように加え、実施例1で用いた粘着性付与化合物の濃度を0.5重量%とし、浸漬時間を30秒とした以外はすべて実施例1と同じ操作を行った。実施例1に比し、イミダゾール系化合物濃度が低く、浸漬時間も短いにもかかわらず粘着性膜生成は、はんだ粉末の付着に良好なレベルであり、はんだ薄層の厚さも約20ミクロンあって、実施例1とほぼ同一の共晶はんだ薄層を高精度に形成できた。

【0034】（実施例3）一般式（3）のR₄としてブチル基、R₅として4位にメチル基であるイミダゾール系化合物0.2重量%水溶液を用い、塩酸水溶液により

前処理したピッチ0.25mmの銅箔張片面フレキシブルプリント配線板を用いた他は実施例1と同様の操作を行った。得られたはんだ回路は0.25mmのピッチに充分追従していた。

【0035】（実施例4）一般式（4）のR₆としてブチルチオ基、R₇として水素原子であるベンゾイミダゾール系化合物を用いたほかは実施例3と同様の操作を行った。得られたはんだ回路は実施例3と同様に高精細な0.25mmのピッチ回路を形成していた。

10 【0036】（実施例5）一般式（1）として5-ラウリルベンゾトリアゾール0.5重量%を硫酸及びメチルアルコールの存在下でpH約3に調整した水溶液を用いて、処理液とした。該処理液を50℃に加温し、以降実施例1と同様の操作を行った。得られた回路は実施例1と同様良好な結果が得られた。

【0037】（実施例6）一般式（5）として5-ブチル-2-メルカプトベンゾチアゾール0.2重量%をメチルアルコール及びトリエタノールアミン存在下でpH約4の水溶液とした。該水溶液を実施例5と同様の操作を行い、実施例1と同様良好なはんだ回路を得た。

【0038】（実施例7）一般式（2）として4-メチル-ナフトトリアゾール0.5重量%を硫酸、トリエタノールアミン、メタノール存在下でpH約3の水溶液とした。該水溶液を実施例5と同様の操作を行い、実施例1と同様良好な結果を得た。

【0039】（実施例8）一般式（6）として2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ]プロピオン酸0.5重量%をメタノール存在下でpH約4の水溶液とした。該水溶液を用いて実施例5と同様に操作を行い実施例1と同様良好な結果を示した。

【0040】

【発明の効果】本発明によるはんだ回路形成方法は、従来行われていたはんだ回路形成方法と全く異なる原理に基づくものであって、処理操作はプリント配線板を所定の粘着性付与化合物を含むはんだ回路形成用液に浸漬し、または該液を塗布し、該プリント配線板の金属回路露出部に粘着性を付与した後はんだ粉末をはんだ回路部分に付着させ、該粉末を溶解、レベリングするだけの簡単な操作により、位置合わせなどの面倒な操作はせずに、精密であり、かつ微細なパターンを精確に形成することが可能となった。

40 【0041】またこのように形成されたはんだ回路基板は、ブリッジがなく、オフスペックの少ない製品が生産効率高く得られる。また更に上記はんだ回路形成に好適なはんだ回路形成用液も開発した。

【手続補正書】

【提出日】平成6年8月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プリント配線板の金属回路露出部のみに選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱溶解して回路を形成したはんだ回路基板。

【請求項2】 プリント配線板の金属回路露出部のみに選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱溶解してはんだ回路を形成することを特徴とするはんだ回路形成方法。

【請求項3】 プリント配線板の金属回路露出部を、ナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体の少なくとも一種を含む溶液に浸漬処理または塗布、処理することにより粘着性を付与する請求項2記載のはんだ回路形成方法。

【請求項4】 処理温度30～60℃、処理時間5sec～5minで処理する請求項3記載のはんだ回路形成方法。

【請求項5】 ナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体の少なくとも一種を0.05～20重量%を含む水溶液からなることを特徴とするはんだ回路形成用液。

【請求項6】 銅イオン100～1000ppmを含有し、微酸性の液体である請求項5記載のはんだ回路形成用液。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】ところで上記実装回路装置の製造においては、電子部品のリード端子を所定のパッドにはんだ付けするためには、前記パッド面にあらかじめはんだ薄層を形成しておき、所要の電子部品を位置決め配置した後、はんだ薄層をリフローさせてはんだ付けを行うのが普通である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】これら従来のはんだ回路形成法の中で高精度パターンのはんだ回路に適用可能な方法としてはメッキ法がある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、プリント配線板の金属回路露出部のみに選択的に粘着性を付与し、該粘着部にはんだ粉末を付着させた後、これを加熱溶解してはんだ回路を形成することを特徴とするはんだ回路形成方法並びに、それにより得られた回路基板及びナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸系誘導体の少なくとも一種を0.05～20重量%を含むことを特徴とするはんだ回路形成用液を開発することにより上記の目的を達成した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】回路を形成する金属としてはほとんどの場合銅が主として用いられており、本発明の粘着性付与化合物であるナフトトリアゾール系誘導体、ベンゾトリアゾール系誘導体、イミダゾール系誘導体、ベンゾイミダゾール系誘導体、メルカプトベンゾチアゾール系誘導体及びベンゾチアゾールチオ脂肪酸等に対して最も好ましい金属材料であるが、これに限らず他の金属であってもよい。他の金属にあつては該粘着性付与化合物との結合が銅に比して弱い傾向がある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】処理すべきプリント回路板は、はんだ不要の金属回路部分をレジスト等で覆い、はんだ回路の部分の金属のみが露出した状態にしておき、はんだ回路形成用液で処理する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】これを水洗、乾燥して金属露出面が粘着性のある表面となったプリント回路板が得られる。このプリント回路板にはんだ粉末をふりかけ、粘着面に付着させ、余分のはんだ粉末を除いた後加熱し、該はんだ粉末を溶融しレベリングしてはんだ回路を形成する。この際に使用するはんだの材質としては共晶、銀入り、ビスマス入り等用途により任意に選択できる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】このはんだ回路形成用液は、銅における場合より弱いのはんだ面に対しても粘着面を形成するので、はんだ層が要求の厚さに達しないとき（特に銅以外の金属面において）は、二回以上の複数回処理をすることにより目的とする厚さのはんだ回路とすることができる。上記から分かるようにはんだプリコートのみならず、バンプ用としても有効に使用できるものであり、本発明のはんだ回路に当然含まれるものである。